

517,828
Rec'd 15 DEC 2004
101517828

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月29日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009697 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/00, 23/26, C08K 9/04 (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009071
- (22) 国際出願日: 2003年7月17日 (17.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-210604 2002年7月19日 (19.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市北区 堂島浜1丁目
2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮本 郁也
(MIYAMOTO, Ikuya) [JP/JP]; 〒513-0838 三重県 鈴鹿市
阿古曾町 26-26-301 Mie (JP).

(84) 指定国(広域): ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

WO 2004/009697 A1

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオレフィン樹脂組成物

(57) Abstract: A polyolefin resin composition which comprises: a modified polyolefin resin having a specific degree of carboxylic-acid modification (Pc1) and a specific degree of hydrogen-bonding-carboxy modification (PcH); a modified phyllosilicate; and a polyolefin resin. It is excellent in heat resistance and flame retardancy.

(57) 要約: 特定のカルボン酸変性度 (Pc1)、水素結合性カルボキシル変性度 (PcH) の変性ポリオレフィン樹脂と変性層状ケイ酸塩とポリオレフィン樹脂とを含有するポリオレフィン樹脂組成物は、耐熱性、難燃性に優れる。

明 細 書

ポリオレフィン樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、耐熱性、難燃性に優れたポリオレフィン樹脂組成物並びにその製造方法に関する。

背景技術

10 ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィン樹脂は、包装用資材、自動車材料、家電製品材料など、様々な用途に用いられている。これらのポリオレフィン樹脂の機械特性や耐熱性を改善するために、タルクやガラスファイバーのような無機物をフィラーとして混合する方法が以前から検討されてきた。しかし、これらの方法では、無機フィラーは、
15 樹脂中で、マイクロメーターオーダーで凝集しているために、充分な効果を得るためににはかなりの量の無機フィラーが必要となり、軽量化が必要とされる用途には不向きであるという問題があった。

一方、カチオン性界面活性剤で処理した層状ケイ酸塩とナイロン、ポリアセタールなどの極性ポリマーとを溶融混練することによって得られる複合材料は、層状ケイ酸塩が樹脂中にナノオーダーで分散しているために、比較的少ない添加量で樹脂の弾性率や耐熱性を向上させることが報告されている。しかしこの方法は層状ケイ酸塩と親和性の高い極性ポリマーに限定されており、ポリエチレン、ポリプロピレンといったポリオレフィンには適用できない。

25 この問題を解決するために、日本国特開平10-30039号公報には、不飽和カルボン酸またはその誘導体と、それらとの反応性比の積が1以下となる単量体（例えばスチレンなど）をブロック共重合またはグラフト共重合させた変性ポリオレフィン樹脂と変性処理した層状ケイ酸塩とを溶融

混練する方法が開示されている。この方法によると、フィラーである層状ケイ酸塩をポリオレフィン樹脂中に均一分散できることが報告されており、この方法で得られたポリオレフィン複合材料は、弾性率、耐熱性に優れることが報告されている。しかしこの方法では、不飽和カルボン酸またはその誘導体とスチレンなどの単量体との2種類をロック共重合またはグラフト共重合させなければ効果が発現しないため、その製造工程が煩雑であるという問題点があった。さらに変性ポリオレフィン中の変性量が多いいため、疎水性などの、本来のポリオレフィンの特性が失われるという問題点があった。

一方、日本国特開平10-182892号公報には、官能基含有ポリオレフィンオリゴマーによってインターラートさせた層状ケイ酸塩を使用することによって、ポリオレフィン樹脂マトリックス中に層状粘土鉱物を良好に分散させる方法が開示されている。具体的には、ポリプロピレン中に層状ケイ酸塩を高分散させるために、特定量のマレイン酸変性ポリオレフィンオリゴマーが添加されている。

しかし、開示の方法はポリプロピレンには適用できても高密度ポリエチレン（H D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）などのポリエチレン樹脂には同様の手法を用いても、層状ケイ酸塩を高分散させることはできないことが本発明者の研究により明らかとなっている。

20 発明の開示

本発明者は、変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物の変性ポリオレフィン樹脂が、特定の条件を満たすカルボン酸変性ポリオレフィンである場合、ポリエチレンを含むあらゆるポリオレフィン樹脂中に界面活性剤で処理して得られる変性層状ケイ酸塩を均一分散できることを見出したものであり、そのようにして得られた本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、本来のポリオレフィン樹脂の有する疎水性等の特質を失うことなく耐熱性および難燃性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

さらに層状ケイ酸塩の変性剤として非イオン性界面活性剤を用いた場合は、層状ケイ酸塩を処理後、変性層状ケイ酸塩を単離する必要がないため簡便にポリオレフィン樹脂組成物を調製できることを見出したものである。すなわち、本発明は以下のとおりである。

- 5 1、変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物であって、該変性ポリオレフィン樹脂が、赤外吸収スペクトルから（1）式を用いて求めたカルボン酸変性度（Pc1）が0.030～0.100であり、（2）式を用いて求められる水素結合性カルボキシル変性度（PcH）が0.80以上であること
10 を特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

$$Pc1 = ICO_3 / ICH_2 \quad (1)$$

$$PcH = ICO_2 / (ICO_1 + ICO_2) \quad (2)$$

ICH_2 : 2920 cm^{-1} に存在するピークの赤外吸収強度

ICO_1 : $1780\sim1790\text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの赤外吸収強度

15 ICO_2 : $1710\sim1720\text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの赤外吸収強度
 ICO_3 : $ICO_1 + ICO_2$

2、該変性層状ケイ酸塩、該変性ポリオレフィン樹脂および該ポリオレフィン樹脂の質量組成比（変性層状ケイ酸塩／変性ポリオレフィン樹脂／ポリオレフィン樹脂）が、 $0.01\sim40/0.1\sim50/50\sim99.8$ であることを特徴とする1
20 9であることを特徴とする1に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

3、該変性層状ケイ酸塩が、層状ケイ酸塩の層間に非イオン性界面活性剤を挿入する、層間挿入法によって製造されたものであることを特徴とする1または2のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

25 4、該ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする1～3のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物。

5、該変性層状ケイ酸塩、該変性ポリオレフィン樹脂および該ポリオレフィン樹脂を溶融混練して成ることを特徴とする1～4のいずれかに記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

図面の簡単な説明

Fig 1 は、実施例 1 で用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルである。

5 Fig 2 は、Fig 1 の赤外吸収スペクトルの $1600 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の拡大図である。

Fig 3 は、比較例 4 で用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルである。

10 Fig 4 は、Fig 3 の赤外吸収スペクトルの $1600 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ の拡大図である。

Fig 5 は、本発明の実施例 1、比較例 1、比較例 4 で得られたポリオレフィン樹脂組成物フィルムの X 線回折パターンを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を詳細に説明する。

15 本発明に用いられる変性層状ケイ酸塩は、層状ケイ酸塩を変性したものである。層状ケイ酸塩とはタルク、ピロフィライト、スメクタイト、バーミキュライト、マイカなどの 2 : 1 型の粘土鉱物である。これらは天然鉱物を精製したもの、水熱合成、溶融合成、焼成合成によって得られたものなど、いずれでもよく、中でも、スメクタイトおよびマイカ、特にフッ素化した合成マイカなどが好ましい。スメクタイトの場合はその種類として、天然産モンモリロナイトやバイデライト、合成ヘクトライト、合成サボナイトなどが挙げられる。

20 本発明において変性層状ケイ酸塩における変性とはホストである層状ケイ酸塩と別の化合物とが化学的結合、イオン結合、水素結合等した物であればかまわない。

具体的な変性法としては、例えば、層状ケイ酸塩の各層の負電荷と水素結合できる化合物を層間に挿入する層間挿入方法がある。

層間挿入法のための化合物には限定はなく、例えば、長鎖のアルコール、

カルボン酸、界面活性剤、シランカップリング剤等、が用いられるが、中でも、界面活性剤が好ましい。

界面活性剤として、アニオン性、カチオン性、非イオン性および両性の界面活性剤を用いることができる。好ましくはカチオン性および非イオン性界面活性剤である。

カチオン性界面活性剤の例としては、ドデシルトリメチルアンモニウムプロマイド或いはドデシルトリメチルアンモニウムクロライドや、オクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイドなどの4級アンモニウム塩、オクタデシルトリメチルアミンなどのアミン類などが挙げられる。

非イオン性界面活性剤の親水部としては、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)またはその共重合体、水酸基などが挙げられる。疎水部としては、長鎖の飽和または不飽和のアルキル基などが挙げられる。従って非イオン性界面活性剤の具体例として、例えば、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテルなどのポリエチレングリコールのエーテル類、ポリエチレングリコールステアレート、ポリエチレングリコールラウレートなどのポリエチレングリコールのカルボン酸エステル類などが挙げられる。

本発明では変性の手段として、層状ケイ酸塩の末端のシラノール基をカップリング剤処理する方法等で層状ケイ酸塩同士を3次元架橋する手段も挙げることができる。

尚、本発明においてポリオレフィン樹脂組成物が高い耐熱性、難燃性を示すためには、原料である変性層状ケイ酸塩の層間距離(h_0)をある特定の値にすることが好ましい。およそ5.83オングストロームより大きく20.00オングストローム未満であることが好ましい。より好ましくは8.90オングストロームより大きく15.50オングストローム未満である。

尚、 h_0 の値はX線回折によって下式から求めることができる。

$$h_0 \text{ (オングストローム)} = d_0 \text{ (オングストローム)} - 9.5$$

$$d_0 \text{ (オングストローム)} = 1.54 / 2 \sin \theta$$

h₀は、層状ケイ酸塩の変性剤、例えば、界面活性剤の場合は、その疎水部の鎖長によって制御することができる。鎖長が長い程h₀は大きくなる。カチオン性界面活性剤を用いる場合はアンモニウム塩のヘッドグループ（1級、2級または3級）によってもh₀を変化させることができる。
同じ界面活性剤を用いる場合でもイオン交換量（charge exchange capacity : CEC）の異なる層状ケイ酸塩を用いることによって、h₀を制御することができる。

また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物がより優れた耐熱性および高い難燃性を示すためには、層状ケイ酸塩の微結晶のアスペクト比（層の長さ／層の厚み）が500以上であることが好ましく、より好ましくは300以上である。層状ケイ酸塩のアスペクト比は走査型電子顕微鏡（SEM）または透過型電子顕微鏡（TEM）の測定から求めることができる。

次に、本発明に用いられる変性ポリオレフィン樹脂とは、ポリオレフィン樹脂の主鎖、および側鎖を化学修飾したものを意味する。化学修飾は少なくともカルボニル基を有する変性基で修飾されていれば良く、カルボニル基以外に水酸基、ニトロ基、イミド基などの官能基を含有しても良い。そして、変性基は、ポリオレフィン樹脂の分子の末端に存在することが好ましい。両末端が変性基であるポリオレフィン樹脂も好適に用いられる。
ポリオレフィン樹脂の構造に分岐がある場合は、末端が3個以上存在することがある。この場合、基本的には、どの末端に変性基を含有してもよいが、主鎖の末端に変性基があることが好ましい。また複数の末端に変性基を持つもの、異なる種類の変性基を複数含むポリオレフィン樹脂も好適に用いられる。

変性ポリオレフィン樹脂の製造方法に特に限定はなく、ポリオレフィン樹脂を重合してから変性する重合型、或いは高分子量ポリオレフィン樹脂を分解する際に変性する方法などが挙げられるが、中でも重合法が好ましい。

尚、本発明の変性ポリオレフィン樹脂に用いるポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などの α オレフィンの単独重合体またはこれらの2種以上からなるランダム若しくはブロック共重合体があり、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリイソブテン、エチレン-プロピレン共重合体などが挙げられる。また、三井化学（株）社製のアペル（商標）、日本ゼオン（株）社製のゼオネックス（商標）などに代表される環状ポリオレフィンも好適に用いられる。

ポリエチレン樹脂としては、高圧法低密度ポリエチレン（LDPE）、エチレンに α オレフィンを共重合した直鎖状低密度および中密度ポリエチレン（MDPE）、エチレン- α -オレフィン共重合プラスチマーまたはエラストマー、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンプロピレン-ジエンゴム（EPDM）などが挙げられ、これらを単独または2種類以上組み合わせて使用することもできる。

変性ポリオレフィン樹脂の分子量には限定はないが、ポリオレフィン樹脂との相溶性の観点から重量平均分子量（Mw）で1000以上であることが好ましい。

本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物が高い耐熱性および難燃性を示すためには、変性ポリオレフィン樹脂のカルボン酸変性度Pc1が0.030～0.100の範囲であることが好ましい。特に好ましくは0.040～0.060の範囲である。Pc1が0.030より低い場合は、全体のカルボン酸変性度が低いために、得られるポリオレフィン樹脂組成物の物性は向上しない。0.100より大きい場合も同様に物性は向上しない。

また、Pc1の範囲が0.030から0.100であることに加えて、水素結合性カルボキシル変性度PcHが0.80以上の場合には、得られるポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸塩の分散性が著しく高く、耐熱性および難燃性がより向上する。尚、PcHは好ましくは0.8

5 以上、より好ましくは 0.88 以上である。

PcH の上限は特に無いが、全てが水素結合性カルボキシル基 (PcH = 1) であっても良い。

本発明の変性ポリオレフィン樹脂のカルボン酸変性度 (Pc1) および
5 水素結合性カルボキシル変性度 (PcH) は、赤外吸収スペクトル測定により求められる。

そして、カルボン酸変性度 (Pc1) および水素結合性カルボキシル変性度 (PcH) は下記 (1) 式および (2) 式で定義される。

$$Pc1 = ICO_3 / ICH_2 \quad (1)$$

$$10 \quad PcH = ICO_2 / (ICO_1 + ICO_2) \quad (2)$$

ICH_2 : 2920 cm^{-1} に存在するピークの赤外吸収強度

ICO_1 : $1780 \sim 1790\text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの赤外吸収強度

ICO_2 : $1710 \sim 1720\text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの赤外吸収強度

ICO_3 : $ICO_1 + ICO_2$

15 ここで、 ICH_2 はメチレン基の非対称伸縮振動に帰属されるピークの赤外吸収強度であり、変性ポリオレフィン樹脂の主骨格に対応するもので、全てのポリオレフィン樹脂に認められる。場合によっては、ピーカップが $(2920 \pm 3)\text{ cm}^{-1}$ になることがあるが、その場合は、そのピークの赤外吸収強度を ICH_2 とする。

20 一方、 ICO_1 および ICO_2 は共にカルボニルの伸縮振動に帰属するピークの赤外吸収強度であり、 ICO_1 はカルボン酸同士が脱水縮合重合して生じたカルボン酸無水物のカルボニルに由来するピークの赤外吸収強度であり、 ICO_2 はカルボン酸に由来するカルボニルのピークの赤外吸収強度である。

25 これらの帰属については、例えば、「赤外線吸収スペクトル」(中西香爾、P.H. Solomon、古館信生 共著、南江堂) に記されている。尚、 ICO_3 は、 ICO_1 と ICO_2 の和である。

以下に本発明に用いられる赤外吸収スペクトルの測定法について説明す

る。

変性ポリオレフィンの赤外吸収スペクトル測定を行うには、変性ポリオレフィン樹脂の固体サンプルを粉碎し、その薄片をそのまま透過法で赤外吸収測定するものとし、溶剤に溶解した後、フィルムなどに成型する方法は用いない。これは、溶解、乾燥過程などで変性ポリオレフィン樹脂の変性度が変化する可能性があるからである。
5

以下、Fig 1～Fig 4 を例に変性度 P c 1 および P c H の算出法を具体的に説明する。

Fig 1 は実施例 1 の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルのチャートである。I C H₂ に対応するピークを図中に示した。Fig 2 は Fig 1 の赤外吸収スペクトルのチャートの中で、カルボニル基に相当する吸収が認められる 1 6 0 0 cm⁻¹～1 9 0 0 cm⁻¹ 付近のスペクトルを拡大して表示したものである。I C O 1、I C O 2 に対応するピークをそれぞれ図中に示した。
10

I C O 1 および I C O 2 の赤外吸収強度を算出する場合は、ペースラインを引いてそのペースラインにピーカトップから直線を引いてペースラインまでの距離を I C O 1 および I C O 2 とする。従って、Fig 1、Fig 2 から求める P c 1 は 0. 0 5 8、P c H は 0. 8 8 となる。
15

Fig 3 は比較例 4 の変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルのチャートである。そして、Fig 4 は Fig 3 のチャートの 1 6 0 0 cm⁻¹～1 9 0 0 cm⁻¹ 付近の拡大図である。Fig 1、Fig 2 の場合と同様に P c 1、P c H を求めると P c 1 は 0. 1 0 1、P c H が 0. 4 9 となる。
20

本発明で用いることができる変性ポリオレフィン樹脂は以上の要件を満足すればかまわないと、好適な例として、マレイン酸変性オレフィンオリゴマーである三井化学（株）社製ハイワックス 2 2 0 3 A、ハイワックス 1 1 0 5 A（いずれも商標）などの市販品をあげることができる。中でもハイワックス 2 2 0 3 A がより好ましい。
25

以上、本発明に用いることができる変性ポリオレフィン樹脂について説

明したが、変性ポリオレフィン樹脂とともに本発明のポリオレフィン樹脂組成物に用いられるポリオレフィン樹脂は変性ポリオレフィン樹脂に用いたポリオレフィン樹脂と同様のポリオレフィン樹脂を用いることが可能である。そして、ポリオレフィン樹脂は変性ポリオレフィン樹脂に用いたポリオレフィン樹脂と同種であっても異なっていてもかまわない。

以上、本発明のポリオレフィン樹脂組成物を構成する変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂について説明した。

尚、変性層状ケイ酸塩はポリオレフィン樹脂組成物の耐熱性および難燃性の向上に寄与しているが、変性層状ケイ酸塩の割合が大きすぎると、溶融粘度が増加し、加工性が低下する。そのため、変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂の質量組成比（変性層状ケイ酸塩／変性ポリオレフィン樹脂／ポリオレフィン樹脂）は、0.01～10／0.1～50／50～99.89であることが必要である。好ましくは0.1～20／2～30／60～97.9、より好ましくは2～10／5～10／80～93である。

本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物には、当該分野において、通常、用いられる酸化防止剤、アンチブロッキング剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料、顔料、可塑剤などの添加剤を添加することができる。必要に応じて、無機、有機の補強剤を添加することができる。また、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂をブレンドすることも可能である。

次に、本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法について説明する。

変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂の混合法としては、当該分野で使用される方法を使用することができる。例えば、パンバリーミキサー、ロールミキサーなどの混練機や2軸の押し出し機など通常用いる方法で混合分散すればよく、混練機を用いる場合は、各成分の添加順序は以下のようにするのが好ましい。（1）変性ポリオレフィン樹脂と変性層状ケイ酸塩を混合して5～10分程度混練し、引き続きポリオレフィン樹脂を添加して、さらに5～10分程度混練する混合法。

あるいは（2）変性ポリオレフィン樹脂と変性層状ケイ酸塩を溶融混練してマスターバッチとしてから、その一部にポリオレフィン樹脂を固体状態で混合した後、溶融混練する混合法。あるいは（3）押し出し機を使用する場合は、混練前に変性ポリオレフィン樹脂、変性層状ケイ酸塩、ポリオレフィン樹脂を固体の状態で混合した後、押し出し機に投入して溶融混練する混合方法が挙げられる。
5

以上のようにして得られる本発明のポリオレフィン樹脂組成物は変性層状ケイ酸塩が均一に分散しているため耐熱性、難燃性に優れるものであるが、本発明において分散性は以下の手法で評価する。

10 具体的には、本発明において、変性層状ケイ酸塩の分散性が高いかどうかは、X線回折法によって求められる変性層状ケイ酸の層間距離（h）から見積もる。

15 hが大きく、例えば6.5オングストローム以上であるポリオレフィン樹脂組成物は、著しく耐熱性および難燃性が高い。ポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸の層間距離（h）は、X線回折法を用いて下記式によつて求めることができる。

$$h \text{ (オングストローム)} = d \text{ (オングストローム)} - 9.5$$

ここで、9.5オングストロームは、変性層状ケイ酸塩の1層の厚みで、どの変性層状ケイ酸塩を用いても値は殆ど変わらない。dはX線回折測定20によって、変性層状ケイ酸の001面の底面反射に相当するピーク位置（2θ）から下記のプラッグの式を用いて算出することができる。

$$d \text{ (オングストローム)} = 1.54 / 2 \sin \theta$$

Fig5を用いてさらに説明する。Fig5中のa、b、cは、それぞれ実施例1、比較例1、比較例4のポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸塩、Fig5中のdは、原料である変性層状ケイ酸塩（Nanomer 1.30P）のX線回折パターンである。

Fig5中の実施例1のポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸塩のパターンaは、ピーク位置が低角の2θ=1でも現れずhが6.5オング

ストロームを超える ($2\theta = 1$ で $h = 78$. 7 オングストローム) ことがわかる。原料に用いる変性層状ケイ酸塩のパターンdのピーク位置 ($2\theta = 3.4$) から算出される h が 16.5 オングストロームであることから a で現されるポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸塩は分散状態 5 が著しく高いと言える。

一方、比較例4のポリオレフィン樹脂組成物中の変性層状ケイ酸塩のパターンcのようにピーク位置が $2\theta = 2.3$ と原料の変性層状ケイ酸塩のパターンdの $2\theta = 3.4$ に比べて低角側にシフトしても、パターンcから算出される h の値が 28.9 オングストロームと 6.5 オングストローム 10 よりも小さい場合、ポリオレフィン樹脂の耐熱性および難燃性は、あまり向上せず、分散状態は不十分と言える。

また、比較例1のポリオレフィン樹脂組成物中の層状ケイ酸塩のパターンbのように、ポリオレフィン樹脂組成物であってもX線回折で観測されるピーク位置が $2\theta = 3.4$ とその原料である変性層状ケイ酸塩のピーク 15 位置と全く変わらない場合、変性層状ケイ酸塩は全く分散していないため、物性は殆ど向上しない。

即ち、 h が 6.5 オングストローム以上であるポリオレフィン樹脂組成物が耐熱性、難燃性に優れ、より好ましくは h は 7.5 オングストローム以上である。

20 以上、本発明のポリオレフィン樹脂組成物について説明した。

尚、当然のことであるが、本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、水冷あるいは空冷のインフレーション成型、Tダイによる押し出し成型、押し出しラミネーション成型などの押し出し成型でフィルム化することができる。

25 本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物は、上記フィルムをさらに延伸した、ラップフィルムにも成型することができる。また、それ以外にも射出成型、ブローなどによる成型品、ピーズ発泡、押し出し発泡などの発泡成型品、ボード成型などによるシート品にも使用できる。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

本発明で用いられる測定法などは以下のとおりである。

(1) 変性層状ケイ酸塩の分散状態の評価（X線回折測定）

5 ポリオレフィン樹脂組成物のフィルム（2 mm厚み）をリガク（株）社製X線回折装置RINT2000（商標）を用い、CuのK α 線を用いて測定する。その他の測定条件は以下に示すとおりである。

加速電圧：40 kV、加速電流：200 mA、走査速度：2°/min、発散、散乱スリット1/6°受光スリット幅：0.15 mm

10 (2) 変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収測定（IR測定）

Spectra Tech（株）社製IR μ sの顕微IR測定装置を用いる。変性ポリオレフィン樹脂のペレットを粉碎し、その薄片を透過法によって測定する。測定条件は、以下に示すとおりである。

測定範囲：400 cm $^{-1}$ ～4000 cm $^{-1}$ 、分解能：4 cm $^{-1}$

15 (3) 難燃性試験

ASTM（アメリカ材料試験協会）E1354（建築材料の燃焼試験法）に準拠して試験片（100 mm長さ×3 mm厚）に、コーンカロリメーターによって50 kW/m 2 の熱量を照射し、最大発熱速度（Heat Release Rate 以後HRRと称する、燃焼時の発熱量を表す量で20あり、この値が小さいほど燃焼が抑制され、難燃化されていることを示す）を難燃性の指標とする。

(4) 熱変形温度

JIS（日本工業規格）-K7207に準拠して、加熱浴槽中の試験片に規定の曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度を熱変形温度とする。

この温度が90°C以上になったものを○、85°C以上90°C未満のものを△、それ85°C未満のものを×として評価する。

実施例1

変性層状ケイ酸塩として、Nanocore社製の有機変性モンモリロナイト Nanomer 1.30P（商標）4g、変性ポリオレフィン樹脂として三井化学社（株）社製のハイワックス2203A（商標）16gを粉末状で混合した後、120℃で東洋精機（株）社製混練機ラボプラス5ミルMR50タイプ（商標）で5分間混合した。これに、ポリオレフィン樹脂として旭化成（株）社製高密度ポリエチレン樹脂S360を80g投入し、さらに10分混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合条件は以下のとおりである。回転速度：50 rpm、温度：180℃。

得られた組成物を180℃で加圧プレスした後急冷したものを80℃、10バッチ式二軸延伸装置で3×3倍に延伸し、厚み30μm程度のフィルムを得た。

このフィルムを用いてHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。また、本実施例に用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルをFig 1、Fig 2に示した。得られたポリオレフィン樹脂組成物フィルムのX線回折パターンをFig 5のaに、原料である変性層状ケイ酸塩のX線回折パターンをFig 5のdに示した。

実施例2

実施例1で用いたハイワックス2203Aのかわりに三井化学（株）社製のハイワックス1105A（商標）を用いる以外は実施例1と同様の条件でポリオレフィン樹脂組成物のフィルムを得た。

得られたポリオレフィン樹脂組成物のフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

実施例3

カチオン性界面活性剤としてオクタデシルトリメチルアンモニウムプロマイド(Aldrich（株）社製)4gをエタノール200gに溶解した(A液とする)。また層状ケイ酸塩としてコープケミカル（株）社製の合成フッ素化マイカであるソマシフ(ME100)（商標）(CEC=120 meq/100g)5gを脱イオン水300gにホモミキサーを用いて

分散させた（B液とする）。A液とB液を混合した後50℃で24時間攪拌した。

得られた沈殿を濾別し、エタノールで数回洗浄後、100℃で5時間真空乾燥して変性層状ケイ酸塩（M E 1 0 0 C 1 8）を得た。得られた変性層状ケイ酸塩4gと変性ポリエチレン樹脂16g（三井化学（株）社製ハイワックス2203A）を120℃でラボプラストミルMR50タイプ（東洋精機（株）社製）で5分間混合した。これに旭化成（株）社製高密度ポリエチレン樹脂S360を80g投入し、さらに10分混練してポリオレフィン樹脂組成物を得た。混合条件は以下のとおりである。回転速度：50r p m、温度：180℃。

このポリオレフィン樹脂組成物を実施例1と同じ条件でフィルム化し、ポリオレフィン樹脂組成物フィルムを得た。

このフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

実施例4

実施例3で用いた層状ケイ酸塩である合成フッ素化マイカをクニミネ工業（株）社製の天然モンモリロナイトであるクニピアF（商標）（C E C = 1 1 0 m e q / 1 0 0 g）にかえて変性層状ケイ酸塩（M G C 1 8）とした以外は実施例3と同じ条件でポリオレフィン樹脂組成物のフィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

実施例5

非イオン性界面活性剤としてB r i j 7 2 (p o l y o x y m e t h y l e n e s t e a r y l e t h e r, A l d r i c h (株) 社製) 4gと、クニミネ工業（株）社製の天然モンモリロナイトであるクニピアF（商標）（C E C = 1 1 0 m e q / 1 0 0 g）10gを混合し、50℃で10分加温した。このサンプルを1 M P aの圧力でプレスし、ペレット状サンプルを作成し、60℃で10時間放置し変性層状ケイ酸塩（M G B r i j 7 2）とした。

得られた変性層状ケイ酸塩4gと変性ポリオレフィン樹脂として実施例

1で用いたハイワックス2203Aを16gポリオレフィン樹脂として旭化成（株）社製高密度ポリエチレン樹脂S360を80g、実施例1と同様の方法で混合した。

得られた組成物からTダイ式のフィルム押し出し機（東洋精機社製）を用いて、厚さ30μm、幅30cmのポリオレフィン樹脂組成物のフィルムを作成した。

このフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

比較例1

旭化成（株）社製高密度ポリエチレン樹脂S360を80g、未変性低分子量ポリエチレン樹脂（Aldrich（株）社製、Mw=6000）16g、実施例1で用いたNonocore社製の変性層状ケイ酸塩NaNomer1.30P（商標）4gを実施例1と同様の方法でフィルムを製造した。

得られたフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。得られたフィルムのX線回折パターンをFig5のbに示した。

比較例2

実施例1で用いた変性層状ケイ酸塩を用いない以外は同じ条件でフィルムを製造した。

このフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

比較例3

変性ポリオレフィン樹脂として三井化学社（株）社製のハイワックス2203A（商標）のかわりに三洋化成（株）社製のユーメックス1010（商標）を用いる以外は実施例1と同様の方法でフィルムを製造した。

このフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

比較例4

変性ポリオレフィン樹脂として三井化学社（株）社製のハイワックス2203A（商標）のかわりに三洋化成（株）社製のユーメックス2000（商標）を用いる以外は実施例1と同様の方法でフィルムを製造した。

得られたフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

また、本比較例で用いた変性ポリオレフィン樹脂の赤外吸収スペクトルをFig 3、Fig 4に、得られたポリオレフィン樹脂組成物シートのX線回折パターンをFig 5のcに示した。

5 比較例 5

変性ポリオレフィン樹脂として三井化学社（株）社製のハイワックス2203A（商標）のかわりに三洋化成（株）社製のユーメックス1001（商標）を用いる以外は実施例1と同様の方法でフィルムを製造した。

得られたフィルムのHRR、熱変形温度を評価した結果を表1に示す。

表1

	変性層状ケイ酸塩 h	添加量	変性ポリオレフィン樹 脂	添加量	Pc1	PcH	ポリオレフィン 樹脂	添加量	HRR	熱変形温度
実施例1	Nanomer1.30P	>65	4	HW2203A	16	0.058	0.88	S360	80	650 ○
実施例2	Nanomer1.30P	>65	4	HW1105A	16	0.095	0.92	S360	80	650 ○
実施例3	ME100C18	>65	4	HW2203A	16	0.058	0.88	S360	80	580 ○
実施例4	MGC18	>65	4	HW2203A	16	0.058	0.88	S360	80	800 ○
実施例5	MGBrij72	>65	4	HW2203A	16	0.058	0.88	S360	80	720 ○
比較例1	Nanomer1.30P	16.5	4	未変性ポリオレフィン	16	—	—	S360	80	1250 ×
比較例2	—	—	—	HW2203A	16	0.058	0.88	S360	80	1100 ×
比較例3	Nanomer1.30P	24.5	4	ユーメックス1010	16	0.296	0.25	S360	80	850 ×
比較例4	Nanomer1.30P	28.9	4	ユーメックス2000	16	0.101	0.49	S360	80	800 ×
比較例5	Nanomer1.30P	27.5	4	ユーメックス1001	16	0.181	0.65	S360	80	800 ×

産業上の利用可能性

本発明のポリオレフィン樹脂組成物を用いると、耐熱性および難燃性が高いポリオレフィン樹脂成型体を得ることができる。

請求の範囲

1、変性層状ケイ酸塩、変性ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物であつて、該変性ポリオレフィン樹脂が、赤外吸収スペクトルから（1）式を用いて求めたカルボン酸変性度（Pc1）が0.030～0.100であり、（2）式を用いて求められる水素結合性カルボキシル変性度（PcH）が0.80以上であることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

$$P_{c1} = ICO_3 / ICH_2 \quad (1)$$

$$P_{cH} = ICO_2 / (ICO_1 + ICO_2) \quad (2)$$

10 ICH₂：2920cm⁻¹に存在するピークの赤外吸収強度

ICO₁：1780～1790cm⁻¹に存在するピークの赤外吸収強度

ICO₂：1710～1720cm⁻¹に存在するピークの赤外吸収強度

ICO₃：ICO₁+ICO₂

2、該変性層状ケイ酸塩、該変性ポリオレフィン樹脂および該ポリオレフィン樹脂の質量組成比（変性層状ケイ酸塩／変性ポリオレフィン樹脂／ポリオレフィン樹脂）が、0.01～40/0.1～50/50～99.89であることを特徴とする請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

3、該変性層状ケイ酸塩が、層状ケイ酸塩の層間に非イオン性界面活性剤を挿入する、層間挿入法によって製造されたものであることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

4、該ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物。

5、該変性層状ケイ酸塩、該変性ポリオレフィン樹脂および該ポリオレフィン樹脂を溶融混練して成ることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。